УДК 541.128:541.183

КОНВЕРСИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ МО

[1,2]Ерофеев В.И., [1]Хомяков И.С.

[1]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск,
e-mail: erofeevvi@mail.tomsknet.ru

Исследованы физико-химические и каталитические свойства катализаторов, полученных на основе цеолитов типа ZSM-5, в процессе превращения прямогонных бензинов в высокооктановые бензины. Исследовано влияние введения модифицирующих добавок гетерополисоединений молибденового ряда на кислотные свойства и активность в образовании ароматических углеводородов в продуктах реакции. Установлено, что наибольшей каталитической активностью и концентрацией кислотных центров обладает катализатор, модифицированный 1% гетерополисоединения (Mo, Co, Bi). Использование данной модифицирующей добавки позволяет увеличить октановое число получаемого бензинового продукта на 2-3 пункта по исследовательскому методу, а также увеличить выход бензина на 4-8%.

Ключевые слова: прямогонный бензин, высокооктановый бензин, ZSM-5, цеолитный катализ, гетерополисоединения.

CONVERSION OF STRAIGHT-RUN GASOLINE INTO HIGH-OCTANE GASOLINE BY ZEOLITE OF TYPE ZSM-5 MODIFICATED BY HETEROPOLYCOMPOUNDS OF MO

[1,2]Erofeev V.I., [1]Khomyakov I.S.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk
[2]National Research Tomsk State University, Tomsk,
e-mail: erofeevvi@mail.tomsknet.ru

In the present article physico-chemical properties catalysts based on zeolite of type ZSM-5 are presented. Investigated zeolite catalysts were applied at the conversion of straight-run gasoline in high-octane gasoline. The influence of heteropolycompounds of Mo modification addition on acid properties and activity of aromatic hydrocarbons formation was investigated. It was shown that catalysts modificated by 1% of heteropolycompounds (Mo, Co, Bi) are the most active and possess the highest acid centers concentration. The usage of this modification addition allows to increase the octane number by the research method at 2-3 points of the aimed gasoline and to increase the yield of gasoline at 4-8%.

Keywords: straight-run gasoline, high-octane gasoline, ZSM-5, zeolite catalysis, heteropolycompounds.

Введение

В настоящее время в связи с интенсивным освоением нефтяных и газоконденсатных месторождений является актуальным создание и разработка высокоэффективных процессов глубокой переработки сырья. Несмотря на интенсивный поиск и разработку новых технологий получения моторных топлив, альтернативных нефтяным – природные и попутные нефтяные газы, газовые конденсаты, диметиловый эфир, биоэтанол и другие не учитывают в полной мере реальные возможности современной техники и необходимость поэтапного подхода к решению глобальной проблемы. Поэтому традиционные моторные топлива будут приоритетными еще в ближайшие 20-30 лет. В частности, одним из перспективных направлений рационального природопользования является переработка легкого углеводородного сырья в высокооктановые компоненты моторных топлив на цеолитсодержащих катализаторах. Наиболее перспективными для процессов получения низших олефинов, аренов и моторных топлив из легкого углеводородного сырья являются катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов семейства ZSM-5, которые обладают уникальной микропористой структурой (размер микропор 6-8 Å) и молекулярно-ситовыми свойствами[7, 1-6, 9-10]. Все это делает модифицированные высококремнеземные цеолиты ZSM-5 незаменимыми для использования во многих нефтехимических процессах, в которых они проявляют высокую активность и селетивность, чем применяемые до настоящего времени традиционные каталитические системы.

Целью настоящей работы являлось исследование кислотных и каталитических свойств цеолита Н-ЦКЕ-Г, модифицированных гетерополисоединениями (ГПС) молибдена, а также импортного промышленного цеолитсодержащего катализатора.

Экспериментальная часть

Цеолитные катализаторы типа ZSM-5 (Н-ЦКЕ-Г) получали гидротермальным синтезом из щелочных алюмокремнегелей при 175-185°С в течение 4 сут. После окончания кристаллизации полученные цеолиты промывали водой, сушили при 110°С и прокаливали при 600°С в течение 6 ч. В активную форму Н-ЦКЕ-Г высококремнеземные цеолиты переводили путем их обработки 25%-ным раствором NH_4CI при 90°С в течение 2 ч с последующим высушиванием при 110°С и прокаливанием при 600°С в течение 6 ч (содержание Na_20 в декатионированных цеолитах менее 0.01%) [8]. Идентификацию полученных Н-ЦКЕ-Г к цеолитам типа ZSM-5 проводили с помощью ИК спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Nicolet 5700) и рентгенофазового анализа (рентгеновская установка ДРОН-3, Mo-анод, Ni-фильтр). По результатам ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа полученные цеолиты относятся к типу ZSM-5. Модифицирование синтезированного цеолита Н-ЦКЕ-Г ГПС Mo проводили следующим образом: цеолитная матрица пропитывалась раствором ГПС в соляной 0,1 М кислоте в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем цеолит выдерживали в сушильном шкафу при 110ºС в течение 2 ч, прокаливали в токе воздуха в муфельной печи при 425ºС в течение 3 ч. По данной методике были получены образцы цеолитсодержащих катализаторов: 1% ГПС Mo, Co, Bi / 99% Н-ЦКЕ-Г; 3% ГПС Mo, Co, Bi / 97% Н-ЦКЕ-Г; 3% ГПС Mo, Co, P / 97% Н-ЦКЕ-Г.

Кислотные свойства катализаторов исследовали на термодесорбционной установке по адсорбции аммиака в потоке газа-носителя гелия в интервале 50-650°С со скоростью линейного нагрева 10 град/мин. Для исключения диффузионных осложнений и физической формы адсорбции аммиака на Н-ЦКЕ-Г адсорбцию аммиака проводили при высокой скорости газа-носителя (110 см3-мин~') и при 100°С в течение 1 ч. После этого реактор с исследуемым образцом охлаждали до 50°С и проводили десорбцию аммиака, в качестве детектора использовали катарометр [4]. В экспериментах использовали гелий марки А (99.995 об%), газообразный аммиак марки «чистый». Концентрацию кислотных центров (мкмоль/г катализатора) в исследуемых образцах определяли из количества аммиака, содержащегося в десорбционных пиках (формах), точность определения адсорбированного аммиака газохроматографическим методом составляла ±2.5%.

Превращения прямогонной бензиновой фракции н.к. 80 – к.к. 180°С газового конденсата исследовали на цеолитсодержащих катализаторах на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора (объем реактора 10 $см^3$) в интервале 350-425°С при объемной скорости подачи сырья 2 $ч^{-1}$, атмосферном давлении и длительности эксперимента при каждой фиксированной температуре процесса 1 ч.

По групповому углеводородному составу прямогонная бензиновая фракция н.к.70 – к.к. 170° С газового конденсата состоит из 22,7 мас.% парафинов, 33,2 мас.% изо-парафинов, 39,9 мас.% нафтенов и 4,2 мас.% ароматических углеводородов. Октановое число исследуемой бензиновой фракции составляло 65 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). Анализ газообразных углеводородов проводили на набивной колонке из нержавеющей стали (длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной 5% NaOH на Al_2O_3 (фракция 0.25-0.50 мм), жидких углеводородов – на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 м х 0.25 мм х 0.25 мкм) с нанесенной неподвижной фазой ZB-1. Количественный анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонной бензиновой фракции проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1 с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Октановые числа (по исследовательскому методу) определяли расчетным методом на основании результатов газохроматографического анализа углеводородного состава исходного сырья и жидких продуктов превращения прямогонных бензинов на исследуемых цеолитсодержащих катализаторах с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов газохроматографическим методом составляет ±2.5%.

Результаты исследования и их обсуждение

За меру каталитической активности было выбрано количество образующихся ароматических углеводородов. Результаты исследований каталитических свойств синтезированных цеолитных катализаторов и промышленного катализатора представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные продукты превращения прямогонной бензиновой фракции на цеолитсодержащих катализаторах

катализатор	Т, ^{0}С	выход г.ф.% мас,	выход ж.ф.% мас,	Состав жид фазы,% мас,					ОЧ(им) пункты
				А		И	Н	П	
				общ,	Б				
Н-ЦКЕ-Г	375 400 425	36,8 42,9 45,1	63,2 57,1 54,9	23,4 26,7 26,8	1,5 2,0 2,0	41,7 40,8 40,5	19,1 18,5 18,0	14,5 13,9 13,4	89,7 91,0 90,5
Н-ЦКЕ-Г, 1% ГПС Mo, Co, Bi	375 400 425	32,9 35,0 37,0	67,1 65,0 63,0	28,9 31,5 32,2	1,7 2,1 2,4	33,8 33,1 31,8	25,2 23,4 23,4	10,6 10,4 10,1	91,4 93,2 93,1
Н-ЦКЕ-Г, 3% ГПС Mo, Co, Bi	375 400 425	23,2 27,4 29,4	76,8 72,6 70,6	23,2 25,1 25,5	1,7 1,4 1,5	34,7 34,3 33,9	28,1 26,8 26,7	12,0 11,3 10,8	87,9 88,7 88,6
Н-ЦКЕ-Г, 1% ГПС Mo, Co, P	375 400 425	22,8 32,7 40,8	77,2 67,3 59,2	19,8 25,1 31,4	0,8 1,4 2,2	38,0 37,5 35,3	25,4 22,6 20,5	14,4 12,4 10,5	84,7 88,4 92,6
Н-ЦКЕ-Г, 3% ГПС Mo, Co, P	375 400 425	21,7 26,1 29,6	78,3 73,9 70,4	22,0 24,3 25,5	1,1 1,4 1,7	35,1 34,7 34,0	28,0 26,3 26,0	12,9 12,2 11,4	87,9 89,4 89,8
Промышленный катализатор	375 400 425	20,0 29,6 39,4	80,0 70,4 60,6	16,4 22,8 28,9	0,7 1,3 2,1	39,6 38,7 37,3	23,4 21,4 17,8	18,6 14,9 13,5	83,1 86,2 88,7

Примечание: Т – температура процесса, г.ф. – газовая фаза, ж.ф. – жидкая фаза, А – ароматические углеводороды, общ. – общее содержание ароматических углеводородов, Б – бензол, И – изо-парафины, Н – нафтены, П – парафины, ОЧ (ИМ) – октановое число по исследовательскому методу.

Для всех катализаторов с ростом температуры процесса с 375 до 425°С и объемной скорости подачи прямогонного бензина 2 ч$^{-1}$ характерно снижение выхода высокооктанового жидкого катализата за счет повышения глубины превращения исходных углеводородов сырья. Например, на исходном цеолите Н-ЦКЕ-Г выход жидкого катализата уменьшается с 63,2% до 54,9% в интервале температур 375-425ºС. В первую очередь повышается выход газообразных продуктов (36,8% при 375ºС и 45,1% при 425ºС).

Газообразные продукты, в основном, состоят из пропана и бутанов (их суммарное содержание в газовой фазе достигает 85-95 мас.%). Содержание пропана, например, увеличивается с 48% до 51% в интервале температур 375-425°С. В жидких продуктах с ростом температуры главным образом увеличивается содержание ароматических углеводородов C_6-C_9: с 23,4% при 375ºС до 26,7% при 425ºС. Среди ароматических углеводородов преобладают толуол и ксилолы. Содержание бензола в том же интервале температур повышается с 1,5 при 350ºС до 2,0% при 425ºС. Содержание нафтеновых, н -, изопарафиновых углеводородов C_5+ с ростом температуры реакции снижается (табл. 1). Содержание олефиновых углеводородов изменяется несущественно и их содержание в жидком катализате не превышает 2 мас.%.

Наибольшую активность из всех исследуемых образцов проявил катализатор 1% ГПС (Mo, Co, Bi) / 99% Н-ЦКЕ-Г. Выход ароматических углеводородов в продуктах реакции и октановое число жидкого продукта на данном катализаторе максимальное. Так при температуре 375ºС получается катализат с выходом 67,1% и ОЧ 91,4 пункта по ИМ, а при 425ºС выход продукта составляет 63,0%, ОЧ 93,1 пункта по ИМ. Так же важно отметить, что катализаторы модифицированные 1% ГПС проявляют большую каталитическую активность нежели катализаторы, модифицированные 3% того же самого ГПС (табл. 1).

Наименьшую каталитическую активность проявил импортный промышленный катализатор. На данном катализаторе выход ароматических углеводородов при 425ºС составляет 28,9%, а октановое число жидкого продукта 89 пунктов по ИМ.

Таблица 2

Кислотные свойства катализаторов

катализатор	$T_{max,}$ ^{0}C		$E_{дес,}$ кДж/моль		к.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	I	II	общее
Н-ЦКЕ-Г	198	400	60	88	394	197	591
1% ГПС Mo / Н-ЦКЕ-Г	192	428	62	94	459	163	622
3% ГПС Mo / Н-ЦКЕ-Г	200	407	64	92	416	131	547

Примечание: T_{max} – температура максимума, $E_{дес}$ – энергия активации десорбции аммиака, к.к.ц. – концентрация кислотных центров.

Для объяснения разницы в каталитических свойствах изучаемых образцов были исследованы кислотные свойства для системы катализаторов, модифицированных 1% и 3% ГПС (Mo, Co, Bi) и исходного цеолита Н-ЦКЕ-Г для сравнения. Результаты исследования кислотных свойств цеолитных катализаторов методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака представлены в таблице 2.

Для всех катализаторов характерно наличие двух пиков на ТПД профиле, что свидетельствует о двух формах десорбции аммиака: низкотемпературный пик в области 120-250ºС с температурой максимума T_{max} = 192-200°С относится к десорбции аммиака преимущественно со слабых кислотных центров (форма I), которыми в Н-ЦКЕ-Г являются координационно-ненасыщенные ионы алюминия, и высокотемпературный пик в области 300-550°С с T_{max} = 400-430°С, относящийся к десорбции аммиака преимущественно с сильных кислотных центров (форма II), которыми являются ионы водорода мостиковых гидроксильных групп. Концентрация слабокислотных центров для Н-ЦКЕ-Г составляет 394, для сильнокислотных центров – 197 мкмоль/г, энергии активации десорбции аммиака для форм I и II равны 60 и 88 кДж/моль соответственно (табл. 2). При модифицировании катализатора 1% ГПС (Mo, Co, Bi) происходит увеличение концентрации кислотных центров. При этом наблюдается значительное увеличение концентрации слабых кислотных центров до 459 мкмоль/г и уменьшение концентрации сильных кислотных центров 163 мкмоль/г по сравнению с исходным цеолитом. Однако, при введении 3% ГПС (Mo, Co, Bi) происходит снижение общей концентрации кислотных центров за счет более существенного снижения концентрации сильных кислотных центров, но при этом концентрация слабых кислотных центров несколько увеличивается. Вероятно, этот факт можно объяснить эффектом экранирования кислотных центров самого цеолита за счет увеличения концентрации модифицирующей добавки ГПС.

Катализатор 1% ГПС (Mo, Co, Bi) / 99% Н-ЦКЕ-Г, показавший наибольшую каталитическую активность, имеет так же наибольшую концентрацию кислотных центров. Наличие большего количества слабых кислотных центров объясняет более высокую каталитическую активность катализатора, так как основной вклад в процесс ароматизации низших алканов на цеолитных катализаторах вносят именно слабые кислотные центры, формирующиеся в результате промотирования цеолитов различными металлосодержащими добавками. Эти центры способны активировать молекулы низших алканов и алкенов и ускорять дегидрирование этих углеводородов за счет электроноакцепторных свойств апротонного центра. Очевидно, что на слабых кислотных центрах может легко протекать дегидрирование ненасыщенных молекул с образованием полиенильных структур – предшественников ароматических углеводородов. В свою очередь, ароматические углеводороды могут быть получены как посредством последовательного отрыва гидрид-ионов от молекул олефинов с числом атомов углерода не менее шести, так и в результате прямого взаимодействия двух аллильных катионов с одновременным отщеплением водорода. Такой путь формирования ароматических структур не требует обязательного одновременного образования парафинов, и поэтому в данном случае выход ароматических углеводородов не ограничен стехиометрическим соотношением. По-видимому, именно этим и объясняется более высокий выход продуктов ароматических углеводо-

родов в продуктах реакции на цеолите, модифицированном 1% ГПС (Mo, Co, Bi). Основная роль сильных кислотных центров состоит в олигомеризации алкенов и дегидроциклизации олигомеров, причем для интенсивного протекания этих реакций достаточно небольшого числа кислотных ОН-групп цеолита. Кроме того сильные кислотные центры главным образом ответственны за крекинг исходных парафинов и алифатических продуктов их превращения.

Выводы

Для всех исследуемых катализаторов с ростом температуры характерно увеличение количества образующихся ароматических углеводородов и уменьшение выхода целевого продукта за счет увеличения глубины превращения сырья. В составе высокооктанового жидкого катализата, получаемого после конверсии сырья, преобладают изопарафины, арены и нафтены. В составе газообразных продуктов реакции преобладают пропан и бутаны.

Среди синтезированных катализаторов наибольшую каталитическую активность по выходу ароматических углеводородов в продуктах процесса превращения прямогонных бензинов показал катализатор НЦКЕ-Г, модифицированный 1% ГПС (Mo, Co, Bi). Введение модифицирующей добавки в цеолит в количестве 1% ГПС (Mo, Co, Bi) позволяет увеличить ОЧ (по ИМ) жидкого продукта на 2-3 пункта и увеличить выход жидкого продукта на 4-8 мас.%.

Изучены кислотные свойства исходного цеолита Н-ЦКЕ-Г и цеолитных катализаторов, модифицированных 1 и 3% ГПС (Mo, Co, Bi). Наибольшей концентрацией кислотных центров обладает цеолит, модифицированный 1% ГПС (Mo, Co, Bi). Введение в цеолит данной модифицирующей добавки в количестве 1% позволяет увеличить концентрацию слабых кислотных центров в 1,2 раза по сравнению с исходным цеолитом Н-ЦКЕ-Г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 2011-1.9-519-024-068).

Список литературы

1. Восмериков А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 787-790.

2. Восмериков А.В. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах / А.В. Восмериков, Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, Н.В. Антонова, А.И. Вагин, В.И. Ерофеев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 1997. – № 2. –С. 16-19.

3. Ерофеев В.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах / В.И. Ерофеев, А.В. Восмериков, Л.Л. Коробицына, А.И. Соловьев // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 496-500.

4. Ерофеев В.И. Влияние УФ-активации на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов в процессе превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины / В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, Л.М. Коваль, И.С. Хомяков, М.В. Ерофеев, В.Ф. Тарасенко // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 10. – С. 1668-1674.

5. Ерофеев В.И. Превращение прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины на цеолитных катализаторах, модифицированных нанопорошками металлов / В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, И.С. Хомяков, Е.В. Ерофеева // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 7. – С. 1044-1051.

6. Ерофеев В.И. Комплексная переработка легкого углеводородного сырья в арены и высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах / В.И. Ерофеев, И.С. Хомяков, Г.С. Боженкова, Е.В. Ерофеева, В.И. Снегирев // Газовая промышленность. – 2013. – № 12 (699). – С. 90-93.

7. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1993. – № 6. – С. 10018-1028.

8. Патент РФ № 2012130731/04, 17.07.2012. Ерофеев В.И., Егорова Л.А., Ерофеева Е.В. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ переработки прямогонного бензина в высокооктановый компонент бензина с пониженным содержанием бензола // Патент России № 2498853. 2013. Бюл. 32.

9. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabov Yu.V. Pyrolysis of straight-run Naphtha on ZSM-5 Zeolites modified with alkaline-earth metal cations // Russian J. of Appl. Chem. – 2001. – T. 74. – № 2. – C. 235-237.

10. Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A. Production of High-Octane Gasoline4 from straight-run Gasoline on ZSM-5 Modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – T. 48. – № 1. – C. 71-76.